



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der  
**europäischen Patentschrift**

⑧7 EP 0 199 468 B1

⑩ **DE 36 50 316 T 2**

⑤1 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 08 G 73/04**  
C 08 L 79/02  
C 09 J 179/02

②1 Deutsches Aktenzeichen:	36 50 316.9
⑧6 Europäisches Aktenzeichen:	86 302 231.5
⑧6 Europäischer Anmeldetag:	26. 3. 86
⑧7 Erstveröffentlichung durch das EPA:	29. 10. 86
⑧7 Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	10. 5. 95
④7 Veröffentlichungstag im Patentblatt:	8. 2. 96

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
02.04.85 US 719011

⑦3 Patentinhaber:  
H.B. Fuller Licensing & Financing, Inc., Wilmington,  
Del.: US

⑦4 Vertreter:  
W. Maiwald und Kollegen, 80336 München

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:  
AT, BE, DE, FR, GB, IT, LU, NL, SE

⑦2 Erfinder:  
Bunnelle, William L., Stillwater, MN 55082, US;  
Knutson, Keith C., Columbia Heights, MN 55421, US;  
Hume III, Robert M., Cottage Grove, MN 55016, US

⑤4 Durch Feuchtigkeit aktivierter Schmelzklebstoff.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 36 50 316 T 2

DE 36 50 316 T 2

Übersetzung des Europäischen Patents 0 199 468

Deutsches Aktenzeichen: P 36 50 316.9-08

-----  
H. B. Fuller Licensing & Financing, Inc.

1100 North Market Street, Suite 780,

Wilmington, Delaware 19801, V. St. A.  
-----

Durch Feuchtigkeit aktivierter Schmelzklebstoff  
-----

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine neuartige Klasse von Heißschmelzklebstoffen. Die Klebstoffe dieser Erfindung können wasseraktiviert sein - sie können durch Feuchtigkeit aktiviert werden, können wasserlöslich sein, können mit Papiererzeugnissen, auf die sie aufgebracht sind, recycliert werden und können durch die Einwirkung von Wasser leicht gereinigt, solubilisiert oder dispergiert werden. Des weiteren haben die erfindungsgemäßen Klebstoffe zusätzliche Eigenschaften, wie etwa die Fähigkeit, der Einwirkung von nichtpolaren Lösungsmitteln zu widerstehen, starke Adhäsion an schwierig zu klebenden Oberflächen, thermische Stabilität etc.

Heißschmelzklebstoffe werden bei erhöhter Temperatur in geschmolzener Form und im wesentlichen in der Abwesenheit eines Lösungsmittels auf ein Substrat aufgebracht. Nach Kontakt mit einem Substrat kann der Heißschmelzklebstoff abkühlen, aushärten und eine feste Bindung bilden. Heißschmelzklebstoffe können in Abhängigkeit von ihrer Formulierung sowohl druckempfindlich als auch nicht-druckempfindlich sein. In der Vergangenheit sind Heißschmelzklebstoffe vornehmlich aus hydrophoben oder wasserbeständigen Komponenten hergestellt worden und haben in dieser Form viele an einen Klebstoff gestellte Anforderungen erfüllt. Die hydrophobe oder wasserbeständige Natur der Klebstoffe hat jedoch

vh:kr

viele Nachteile. Zunächst neigen die Klebstoffe zur Unlöslichkeit in Wasser und es kann schwierig sein, sie in wäßrigen Systemen zu recyclieren. Darüber hinaus neigen derartige hydrophobe Klebstoffe zur Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. Außerdem sind Klebstoffe, die durch Feuchtigkeit aktiviert werden, oder unter Verwendung wäßriger Systeme einfach gereinigt werden, schwierig aus hydrophoben Komponenten herstellbar.

Die Erfordernisse einer Vielzahl von Klebstoffanwendungen sind durch typische Heißschmelzklebstoffe nicht voll erfüllt worden. Beispielsweise zeigen typische Heißschmelzklebstoffe eine unzureichende Adhäsion an Fluorkohlenwasserstoffmaterialien und Polyestermaterialien. Wasserlösliche, wasserempfindliche, wasser-aktivierte Klebstoffe haben eine Vielzahl potentieller Endanwendungen, wie etwa für Etikettenmaterial, Gummierung für Briefumschläge, "POST-IT"®-Notizzettel, Gummierung für Briefmarken, Klebebänder für die Buchbinderei, Dichtungsbänder, wiederaufbereitbare Klebstoffe, druckempfindliche Heißschmelzkleber im allgemeinen, nicht druckempfindliche Heißschmelzkleber, Klebstoffe zum Verschließen von Schachteln, Papier-Papier-Klebstoffe und Contactlinsen-Block- oder Aufbauklebstoffe.

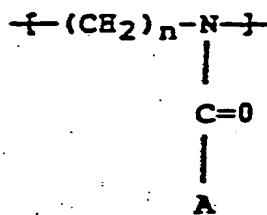
Die gebräuchlichsten wasserempfindlichen oder wasserlöslichen Heißschmelzklebstoffe basieren auf Polymeren, die Vinylpyrrolidon oder andere Vinyl-heterocyclischen Monomere enthalten, wie von Colon et al. in den US-Patenten 4 331 576 und 4 325 851 gelehrt wird. Diese Klebstoffe werden aus Vinylpyrrolidon-Polymeren, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeren und anderen Polymeren auf Vinylpyrrolidon-Basis hergestellt. Eine andere Klasse von wasserempfindlichen Heißschmelzklebstoffen umfaßt Klebstoffe auf Polyesterbasis, die typischerweise ein Copolyester in Verbindung mit einem Weichmacher umfassen, die in den US-Patenten 4 052 368 von Morrison und 4 172 824 von Harrington Jr. et al. offenbart werden.

Die Polyvinylpyrrolidon-Klebstoffe können aus einem auf Temperaturen von ca. 150 - 200°C erhitzten Vorratsbehälter oder "Leimtopf" als lösungsmittelfreie Flüssigkeiten auf ein geeignetes Substrat aufgebracht werden. Wasserempfindliche Klebstoffe basierend auf einem Polyvinylpyrrolidon oder einem Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat zeigen oftmals geringe thermische Stabilität. Derartige Klebstoffformulierungen können sich bei den bei ihrer Aufbringung vorherrschenden erhöhten Topftemperaturen schnell (in weniger als 24 Stunden) zersetzen. Darüber hinaus können solche Klebstoffe eine unzureichende Haftfestigkeit und eine langsame Bindungshärtung zeigen.

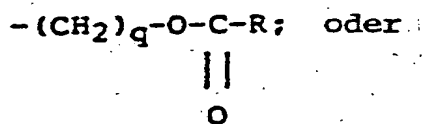
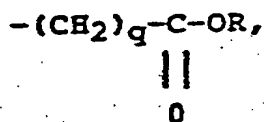
Daher besteht ein erheblicher Bedarf für eine Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung, die im wesentlichen hitzebeständig ist, wasserempfindlich ist, feste permanente Bindungen bilden kann, so formuliert werden kann, daß sie feuchtigkeitsaktiviert oder druckempfindlich ist und leicht in Wasser solubilisiert oder dispergiert werden kann, so daß sie in herkömmlichen Recyclingverfahren gereinigt oder aufbereitet werden kann.

Wir haben gefunden, daß eine außergewöhnliche Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung mit hoher Temperaturbeständigkeit hergestellt werden kann, indem verschiedene Klebstoffkomponenten mit einer hydroxysubstituierten organischen Verbindung und einem Polyalkylenimin-Polymer gemischt werden. Die Polymere sind N-Acylsubstituierte Polyalkylenimin-Polymere, die wir jedoch zur Vereinfachung als Polyalkylenimine bezeichnen werden. Die Polyalkylenimin-Polymere werden offenbart bei Levy et al., US-Patent 3 464 933; Litt et al., US-Patent 3 483 141; Levy et al., US-Patent 3 483 145 und Fuhrmann et al., US-Patent 3 373 194.

Diese Patente lehren Polymere mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel:



worin A = - R<sub>3</sub>-(OR<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-OR,



-R ist,

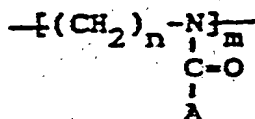
worin n = 2-6 ist, p = 0-3 ist, q = 1-15 ist; R im wesentlichen ein C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie Alkyl, Aryl, alkyl-substituiertes Aryl usw. ist, einschließlich solcher Gruppen wie Methyl, Ethyl, Isobutyl, Pentyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl, Naphthyl, Toly, Benzyl, Chloromethyl, Fluoroethyl, Chlorophenyl und Phenylethyl; und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> ausgewählt werden aus der Gruppe, die aus bivalenten und substituierten Kohlenwasserstoffresten wie Alkylen und Arylen besteht. Spezifische Beispiele für R<sub>1</sub>- und R<sub>2</sub>-Gruppen sind Methylen, Ethylen, Tetramethylen; ortho-, meta- und para-Phylen; Tolylen (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), Chlorethylen, Fluorethylen und Chlorphylen.

Die Patente von Levy, et al., Litt, et al. und Fuhrmann, et al. lehren, daß Polymere mit Seitenketten, die zur Wasserlöslichkeit führen, als Klebstoffe verwendet werden können. Diese Patente lehren jedoch nicht, daß die Polyalkylenimine mit

hydroxyorganischen Komponenten oder anderen Komponenten, die Heißschmelzklebstoffe ergeben, kombiniert werden können. Darüber hinaus zeigen diese Patente nicht, daß die Polyalkylenimin-Polymere mit anderen Zusammensetzungen kombiniert werden können, um druckempfindliche oder durch Feuchtigkeit aktivierte Klebstoffe zu bilden, die bei hohen Temperaturen stabil sind.

Die erfindungsgemäßen Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzungen umfassen:

(a) ein Polyalkylenimin der Formel:



wobei  $n = 2$  oder  $3$  ist,  $m = 50-10\ 000$  ist, und  $\text{A} = \text{R}_1\text{---}(\text{OR}_2)_p\text{OR}$ ,  $-(\text{CH}_2)_q\text{CO}_2\text{R}$ ,  $-(\text{CH}_2)_q\text{O}_2\text{CR}$  oder  $\text{R}$  ist,  $q = 1-15$  ist,  $p = 0-3$  ist,  $\text{R} = \text{C}_1\text{---}\text{C}_{15}\text{---}$  Alkyl, Aryl, Alkyl-Aryl ist und  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  Alkylen oder Arylen sind; und

(b) eine hydroxysubstituierte organische Verbindung mit einer Hydroxylzahl von mindestens 158, die mit dem Polyalkylenimin verträglich ist, um einen Heißschmelzklebstoff zu bilden und in einer Menge von 5 - 60 Gew.-% der Zusammensetzung verwendet wird.

Eine wie zuvor erwähnte hydroxysubstituierte organische Verbindung kann ausreichende weichmachende Wirkung auf die Klebstoffzusammensetzung ausüben. In dieser Erfindung ist jedoch die Verwendung von anderen Weichmachern, d.h. von Verbindungen, die keine hydroxysubstituierten organischen Verbindungen mit einer Hydroxylzahl von mindestens 158 sind, Klebrigmachern und Mischungen daraus vorgesehen. Solche anderen Weichmacher und/oder

Klebrigmacher müssen mit dem Polyalkylenimin verträglich sein. Vorzugsweise liegen solche anderen Weichmacher und/oder Klebrigmacher in einer Menge von bis zu 30 Gew.-% der Klebstoffzusammensetzung vor.

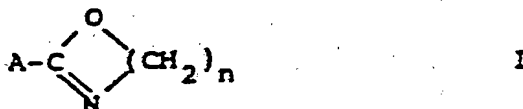
Die Klebstoffzusammensetzungen enthalten üblicherweise zusätzlich einen Füllstoff oder ein Antioxydationsmittel. Die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen können auch andere Komponenten enthalten, die die Klebeeigenschaften verändern oder den Basisklebstoffzusammensetzungen zusätzliche Klebeeigenschaften verleihen. Typische Klebstoffzusammensetzungen, die die Erfordernisse der beanspruchten Erfindung erfüllen, sind die folgenden:

- (a) 10-75 Gew.-% des Polyalkyleniminpolymers, 10-50 Gew.-% der hydroxysubstituierten organischen Verbindung und der Rest der Formulierung bestehend aus zusätzlichen Komponenten, wie organische Streckmittel, das Blocken verhindernde Zusatzstoffe, Antioxydationsmittel, anorganische Füllstoffe, Farbstoffe und Färbemittel;
- (b) 10-75 Gew.-% des Polyalkyleniminpolymers, 10-50 Gew.-% der hydroxysubstituierten organischen Verbindung, 1-50 Gew.-% eines Klebrigmachers und der Rest der Formulierung bestehend aus anderen Komponenten, wie organische Streckmittel, Antioxydationsmittel, anorganische Füllstoffe, Färbemittel und Duftstoffe;
- (c) 10-75 Gew.-% des Polyalkyleniminpolymers, 1-50 Gew.-% einer Weichmacherverbindung, 1-50 Gew.-% einer hydroxysubstituierten organischen Verbindung und der Rest der Zusammensetzung bestehend aus anderen Komponenten, wie oben genannt; und
- (d) 10-60% des Polyalkyleniminpolymers, 1-50 Gew.-% der hydroxysubstituierten organischen Verbindung, 1-50 Gew.-% einer Weichmacherverbindung, 1-25 Gew.-% einer klebrigmachenden Verbindung und der Rest der Zusammensetzung

bestehend aus anderen optionalen Zusammensetzungen, wie oben aufgeführt, wobei die Komponenten der Zusammensetzungen (b), (c) und (d) derart sind, daß eine hydroxysubstituierte organische Verbindung mit einer Hydroxylzahl von mindestens 158, die mit dem Polyamin verträglich ist, in einer Menge von 5-60 Gew.% vorliegt.

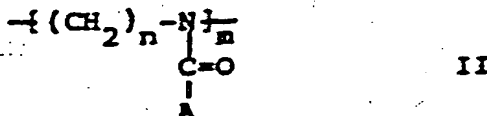
Diese Erfindung gibt auch Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen wasserempfindlichen Heißschmelzklebstoffe und Verfahren zu deren Verwendung an.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe enthalten grob gesagt ein Polyalkylenimin in Verbindung mit einer hydroxysubstituierten organischen Verbindung und anderen Klebstoffkomponenten. Die Polyalkylenimine, die in den erfindungsgemäßen Klebstoffe verwendet werden können, werden herkömmlicherweise durch die Polymerisation von heterocyclischen Monomeren der allgemeinen Formel I



hergestellt, wobei A und n wie oben definiert sind. Die Polymere und Polymerisationsverfahren entsprechen im allgemeinen den in den US-Patenten 3 483 141 und 3 293 245 offenbarten.

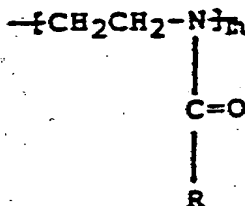
Bevorzugte Polyalkylenimine sind Polyethylenimine und Polypropylenimine, die durch Polymerisation heterocyclischer Monomere der Formel I, wobei n = 2 oder 3 ist, hergestellt werden. Diese Polyalkylenimine können durch die allgemeine Formel II wiedergegeben werden:





wobei A wie oben definiert ist,  $n = 2$  oder  $3$  ist und  $m = 50-10000$ , bevorzugt  $100-10000$  und bevorzugter  $100-7500$  ist. Meist bevorzugt umfaßt das heterocyclische Monomer ein alkylsubstituiertes 2-Oxazolin, d.h.  $n=2$ . Die Molekulargewichte der von solchen Monomeren abgeleiteten Polymere können im Bereich von weniger als  $50\ 000$  bis zu mehr als  $500\ 000$  liegen, liegen im allgemeinen aber nicht außerhalb dieses Bereiches. Die Polymere sind erhältlich in niedrigen (weniger als ca.  $100\ 000$ ), mittleren (ungefähr  $100\ 000$  bis  $300\ 000$ ) und hohen (größer als ca.  $300\ 000$ ) Molekulargewichten. Im allgemeinen wird ein Molekulargewicht ausgewählt, um eine gewünschte Endviskosität zu erzielen. Diese Polymere sind löslich in Wasser und vielen polaren organischen Lösungsmitteln, können aber vorteilhafterweise in unpolaren organischen Lösungsmitteln unlöslich sein. Die Polymere sind thermisch stabil, haben eine niedrige Lösungsviskosität, besitzen akzeptable Schmelzflußeigenschaften und haben eine geringe Toxizität. Die Polyoxazolinpolymere dieser Erfindung sind von Dow Chemical Co. erhältlich.

Aus Gründen ihrer niedrigen Kosten und hohen Leistungsfähigkeit in Klebstoffanwendungen sind die meistbevorzugten Polyoxazolinpolymere dieser Erfindung Polymere mit der folgenden Formel:



wobei  $m = 250$  bis  $7500$  und R ein  $C_1-C_{12}$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, Isopropyl, t-Butyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, Methyl-Cyclohexyl und Dodecyl ist. Vorzugsweise ist R eine Alkylgruppe mit ca. 1-5 Kohlenstoffatomen.

Andere Grundpolymerzusammensetzungen können dem Polyalkylenimin zugesetzt werden, um zu den Eigenschaften des Polyalkyleniminpolymers beizutragen und diese zu verändern. Die zusätzlichen Grundpolymerzusammensetzungen sind vorzugsweise mit dem Polyalkyleniminpolymer und den anderen Heißschmelzklebstoffkomponenten verträglich, wärmebeständig und etwas feuchtigkeitsempfindlich. Beispiele brauchbarer zusätzlicher Polymergrundstoffe schließen Polyamidmaterialien, Polyestermaterialien und Acrylpolymer, wie etwa Polyacrylamide, Polyacrylate, Polymethacrylate und Poly-(Alken-Acrylsäure)-Copolymere ein.

#### Hydroxysubstituierte organische Verbindung

Die erfindungsgemäßen Heißschmelzklebstoffe enthalten eine hydroxysubstituierte organische Verbindung. Die hydroxysubstituierte organische Verbindung wird verwendet, um der Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften zu verleihen. Zunächst fördert die Kombination von organischen Eigenschaften und der Hydroxygruppe in der Verbindung die Bildung von einheitlichen homogenen Einzelphasen-Zusammensetzungen. Ferner neigen die hydroxysubstituierten organischen Verbindungen zur Bildung von Klebstoffen mit einer bearbeitbaren Viskosität, einer kontrollierten Aushärtungsgeschwindigkeit und Hitzebeständigkeit. Außerdem kann das Einmischen von ausreichenden Mengen der hydroxysubstituierten organischen Verbindungen in die erfindungsgemäßen Heißschmelzklebstoffe (falls erwünscht) die Druckempfindlichkeitseigenschaften des Klebstoffes erheblich vermindern. Schließlich kann die hydroxysubstituierte organische Verbindung in der Zusammensetzung als Weichmacher agieren, wenngleich Weichmacher, die keine hydroxysubstituierte organische Verbindung mit einer Hydroxylzahl von mindestens 158 sind, ebenfalls vorliegen können. Ein wichtiger Gesichtspunkt bezüglich der hydroxysubstituierten organischen Verbindung ist, daß sie mindestens eine an eine im wesentlichen organische Verbindung gebundene Hydroxygruppe enthält. Die organische Verbindung kann im wesentlichen

aliphatisch oder aromatisch sein. Es gibt viele hydroxysubstituierte organische Verbindungen, wie Alkohole, hydroxysubstituierte Wachse, Polyalkylenoxid-Polymere (wie etwa Carbowachs®) und viele andere.

Bevorzugte hydroxysubstituierte organische Verbindungen sind: C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> Fettalkohole, hydroxysubstituierte Fettsäuren, hydroxysubstituierte Fettsäureamide, Diacetin, Polyalkylenoxid-Polymere, wie etwa Polyethylenoxid, Polypropylenoxid und andere. Wir haben gefunden, daß die Hydroxylzahl der hydroxysubstituierten organischen Verbindung, die mindestens 158 betragen sollte, aus Verträglichkeitsgründen vorzugsweise zwischen 200 und 500 liegt und daß bei einem Gehalt von mehr als 20 Gew.% eines Hydroxywachses mit einer Hydroxylzahl von 160 eine wirksame Menge, 5-10 Gew.%, einer C<sub>8-20</sub> Fettsäure, vorzugsweise einer gesättigten C<sub>8-20</sub> Fettsäure vorliegen kann.

#### Klebrigmacher

Das Polyoxazolinpolymer selbst hat unzureichende Druckempfindlichkeitseigenschaften. Der Zusatz eines verträglichen Klebrigmacherharzes ist üblicherweise notwendig, um eine ausreichend klebende, druckempfindliche Polymermischung zu bilden.

Viele Klebrigmacher, wie etwa Harze oder Harzmischungen, sind in der Technik gut bekannt. Derartige Harze schließen Harzsäuren, hydrierte Kolophoniumharze, Tallölpech (der Rückstand) Unitol® - Arizona Chemical, Polyketone, polymerisierte gemischte Olefine, Alkylharze, Phenolharze und Terpen-Phenol-Harze ein. Für die Verwendung in den vorliegenden Zusammensetzungen besonders bevorzugte klebrigmachende Harze sind die Harzsäuren (Sylvatac®-RX Silvachem Comp.), Phenolharz SP103 (Schenectady Chemical Corp.) und Terpen-Phenol-Harze, wie etwa die Nirez®-Serie z.B. Nirez® V-2040, V-2150 (Reichhold Chemicals, Inc., Pensacola, Fla.).

### Weichmacher

Weichmacher werden im allgemeinen als Materialien klassifiziert, die in ein anderes Material inkorporiert werden können, um dessen Bearbeitbarkeit, Flexibilität oder Streckbarkeit zu erhöhen. Der Zusatz des Weichmachers kann die Schmelzviskosität, die Glasübergangstemperatur oder den Elastizitätsmodul des behandelten Materials erniedrigen.

Weichmacher, die in den erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen eingesetzt werden können, können im allgemeinen aus denen ausgewählt werden, die mit den Polyalkylenimin-Grundpolymeren verträglich sind. Für Klebeanwendungen, bei denen die Wasserempfindlichkeit oder -löslichkeit wichtig ist, können sowohl flüssige als auch feste wasserlösliche Weichmacher verwendet werden.

Üblicherweise verwendete Weichmacher sind Verbindungen der folgenden Klassen: Adipinsäurederivate, Azelainsäurederivate, Benzoessäurederivate, Biphenylderivate, Zitronensäurederivate, Epoxide, Glycole, Isophthalsäurederivate, Maleinsäurederivate, Phosphorsäurederivate, Phthalsäurederivate, Polyester und Trimellitate. Bevorzugte wasserunlösliche Weichmacher können ausgewählt werden aus den kommerziell erhältlichen Benzoaten, hydroxylierten Benzoaten oder den Acetaten oder Benzoaten von Polyolen, wie etwa die Acetate oder Benzoate von C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> Polyolen mit ca. 2-6 Hydroxygruppen. Solche Weichmacher schließen Acetin, Glyceroltribenzoat (Benzoflex® S-404) oder Pentaerythritoltetrabenzoat (Benzoflex® S-552) oder die gemischten Dibenzate von Dipropylenglycol und Diethylenglycol (Benzoflex® 50, Velsicol Corp., Chicago, Ill.) ein. Ein anderer brauchbarer wasserunlöslicher Weichmacher ist Butylbenzylphthalat, erhältlich von Monsanto Co. als Santicizer® 160. Ebenfalls brauchbar sind Rizinolsäureester und -amide.

Wasserlösliche Weichmacher, deren Molekulargewicht 2000 nicht übersteigt, werden bevorzugt für druckempfindliche Klebstoffzusammensetzungen verwendet, die so formuliert werden, daß sie wasserablösbar sind. Brauchbare Weichmacher dieses Typs sind die flüssigen Polyalkylenglycole, z.B. Polyethylenglycole (PEG) mit Molekulargewichten von ca. 200-800.

Soweit einige der in den vorangehenden zwei Absätzen aufgeführten Weichmacher als hydroxysubstituierte organische Verbindungen angesehen werden können, enthalten diese keine Verbindungen mit einer Hydroxylzahl von mindestens 158, die neben ihrer weichmachenden Wirkung auch wegen ihrer zusätzlichen Eigenschaften verwendet werden.

#### Füllstoffe

Die vorliegenden Klebstoffformulierungen können auch eine wirksame Menge eines anorganischen Streckmittels oder Füllstoffes umfassen, wie etwa Calciumcarbonat, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Tonerden, Titandioxid, Talkum und Ruß. Beispielsweise können die Klebstoffe, die so formuliert werden, daß sie feuchtigkeitsempfindlich und/oder wiederaufbereitbar sind, bis zu ca. 25 Gew.-% eines mineralischen Streckmittels umfassen, das vorzugsweise mit einem Fettsäureester beschichtet ist, um seine Organophilie zu erhöhen. Ein kommerziell erhältlicher Füllstoff dieses Typs ist die Stearat-Calciumcarbonat-Verbindung Omyacarb® UF-T (Omya, Inc., Proctor, VT). Das Füllmaterial kann auch (falls erwünscht) zur Verminderung der Druckempfindlichkeit der erfindungsgemäßen feuchtigkeitsaktivierten Klebstoffe beitragen.

Die Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzungen können auch relativ geringe Mengen an Hilfsstoffen enthalten, wie etwa UV-Absorber, Hitzestabilisatoren, Aromastoffe, Trennmittel, zusätzliche Antiblockmittel und Antioxydationsmittel. Typische Antioxydationsmittel sind die Irganox®-Reihe (Ciba-Geigy) und Distearylpentaerythritoldiphosphit (Weston® 619, Borg-Warner

Chemicals). Soweit sie vorliegen, machen solche Hilfsstoffe üblicherweise weniger als 5 Gew.-% der vorliegenden Klebstoffe aus.

Zusammensetzungen typischer bevorzugter Klebstoffformulierungen der vorliegenden Erfindung sind unten in Tabelle I zusammengefaßt, wobei Abwandlungen dieser Zusammensetzungen sowie weitere Zusammensetzungen in Tabelle II zusammengefaßt sind.

T a b e l l e I

Inhaltsstoff	wasserablösbarer druckempfindlicher Heißschmelz-Klebstoff	feuchtigkeitsaktivierter Klebstoff	wiederaufbereiteter Heißschmelz-Klebstoff
Polyalkylenimin	20-45	30-55	30-55
Klebrigmacher	15-40	2-15	2-50
Weichmacher	-	-	15-45
Hydroxysubstituierte organische Verbindung	25-40	vorzugsweise 10-40	5-35
Anorganischer Füllstoff	-	0-35	0-30

Tabelle II - Typische Klebstoffformulierungen

Inhaltsstoff	wasserablösbarer druckempfindlicher Heißschmelz- Klebstoff	feuchtigkeits- aktivierter Klebstoff	Buchbinde- Klebstoff	wiederauf- bereiteter Heißschmelz- Klebstoff	Contact- linsen Aufbau- Klebstoff
Polyalkylenimine	20-45	30-55	15-60	30-55	15-50
Klebrigmacher	15-40	2-15	-	2-50	-
Weichmacher +		0-20*	10-30	15-40	-
(Hydroxy) Wachs	-	10-35	10-40	5-40	5-60
Füllstoff	-	0-35	-	0-35	5-35
Weichmacher	25-40				

(Hydroxyverbindung)

\* vorzugsweise mit einem annehmbaren oder ohne Geschmack



### Herstellung

Die erfindungsgemäßen Heißschmelzklebstoffe werden durch Vereinigung der Komponenten unter Heißschmelz-Bedingungen hergestellt, wobei Heiz- und Mischgeräte eingesetzt werden, die typischerweise bei der Formulierung von Zusammensetzungen des Heißschmelztyps verwendet werden. Ein bevorzugtes Verfahren umfaßt die Vereinigung des Antioxidationsmittels, falls vorhanden, mit der Gesamtmenge oder einer Teilmenge der organischen Verbindungen, mit Ausnahme des Polyalkylenaminpolymers und der Hydroxyverbindung, und das Erhitzen der Mischung auf eine Temperatur, bei der sie eine fließfähige Flüssigkeit bildet (200-350° F, d.h. 93-177° C). Die gerührte Mischung wird dann langsam bis zur vollständigen Vermischung mit dem Polyalkylenimin behandelt. Dann werden die hydroxyorganische Verbindung und die anorganischen Füllstoffe, Färbemittel usw. zugesetzt. Die heiße Mischung wird bis zur Homogenität gerührt, nachfolgend filtriert und abgekühlt.

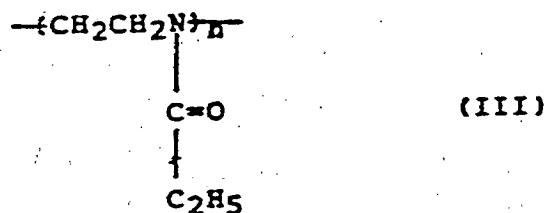
Die erfindungsgemäßen Klebstoffe werden als heiße Schmelzen in dünnen Filmen auf die Substrate, z.B. Celluloseerzeugnisse, Fluorkohlenwasserstoff-Folien, Polyestergespinnst, Polyesterflaschen usw., aufgebracht. Die erfindungsgemäßen Klebstoffe können zur Herstellung klebender Artikel verwendet werden, indem auf mindestens eine Oberfläche eines folienartigen Materials ein dünner Klebstofffilm aufgebracht wird. Das folienartige Material kann aus Cellulosematerialien, polymeren Materialien, Fiberglasmaterialien, Graphit-Polyamidfaser-Kompositmaterialien usw. bestehen. Die klebenden Artikel können Etiketten, Klebebänder, Strukturelemente usw. sein.

Die Aufbringung des Klebstoffes auf das folienartige Substrat kann durch Walzen, Dipp- und Rackelauftragung, Punktdruck, Extrusionsauftragsräder oder ähnliche gutbekannte Vorrichtungen erfolgen.

Beispiel I - Wasserablösbarer  
druckempfindlicher Heißschmelzklebstoff

<u>Inhaltsstoff</u>	<u>Gewichtsprozent</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>
Grundpolymer (Poly(alkylenimin)*)	35	37.5
Weichmacher (Hallco C-491)	35	37.5
Klebrigmacher (SP-103 Resin)	29.5	24.5
Antioxidationsmittel (Irganox® 1076)	0.5	0.5

+ PEOx (Dow Chemical USA, Molekulargew. 500000, n=5000).



n ist ca. 5000

Der Weichmacher und der Klebrigmacher wurden unter Rühren in einen Edelstahlbecher gebracht und bei 350°F (177°C) bis zur Bildung einer gleichmäßige Mischschmelze erhitzt und vermischt. Das PEOx wurde zusammen mit dem Irganox zugesetzt und die Mischung wurde bis zur Gleichmäßigkeit vermischt.

Offsetdruckpapieretiketten, die bis zu einer Stärke zwischen 1 und 2 mil (0,025 und 0,05 mm) mit den Zusammensetzungen der Beispiele I A und I B beschichtet wurden, klebten fest auf Vinyl-, Glas- und Edelstahloberflächen. Die Etiketten konnten unter Anwendung von Druck nicht zerstörungsfrei entfernt werden, wurden aber bei

Kontakt mit einem Wasserstrahl leicht abgelöst.

Beispiel II - Feuchtigkeitsaktivierter  
Heißschmelzklebstoff

<u>Inhaltsstoff</u>	<u>Gewichtsprozent</u>
Grundpolymer (Poly(ethylenimin)+)	39.5
Hydroxywachs (Castorwachs MP-80)	10.0
Fettalkohol (Crodacol S-95NF)	20.0
Füllstoff (Omyacarb UF-T CaCO <sub>3</sub> )	25.0
Klebrigmacher (Piccofyn T-125)	5.0
Antioxidationsmittel (Irganox® 1076)	0.5

---

+PEOx (Dow Chemical U.S.A. niedriges Molekulargew.,  
siehe Formel III, S. 17, n=500)

Die Inhaltsstoffe wurden in der folgenden Reihenfolge zusammen-  
gemischt. (1) Crodacol S-95NF, Antioxidationsmittel und Piccofyn  
T125 (2) PEOx (3) Castorwax MP-80 (4) Omyacarb. Die anfängliche  
Viskosität des fertiggestellten Hotmelts bei 350°F (177°C) beträgt  
1175 cp und nach dem Altern über 24 Stunden bei 350°C (177°C)  
liegt sie noch immer innerhalb der akzeptablen Grenze von 1100 cp.  
Die Topfzeit und -farbe sind nach 24 Stunden bei 350°F ebenfalls  
zufriedenstellend.

Ein auf Umschlagmaterial aufgebracht und ausgehärteter 1 mil  
(0,025 mm) starker Film des Klebstoffes aus Beispiel II verblieb  
bis zu einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 65-73% (72  
Stunden, 1 psi (6,89 kPa), 73°F (23°C) nicht blockend.

Beispiel III - Wiederaufbereiteter  
Buchbinde-Heißschmelzklebstoff

<u>Inhaltsstoff</u>	<u>Gewichtsprozent</u>
Grundpolymer	
(Poly(ethylenimin)+)	44.8
Weichmacher (Flexricin P-1)	25.0
(Hydroxywachs) Paracin 220	30.0
Antioxidationsmittel (Irganox® 1076)	0.2

---

+PEOx (Dow Chemical U.S.A., Molekulargewicht 500000, siehe Formel III, Seite 17 n=5,000)

---

Die obigen Inhaltsstoffe wurden unter Rühren in einem Edelstahlbecher in der folgenden Reihenfolge zusammengemischt: (1) Weichmacher und Antioxidationsmittel (2) PEOx und (3) Hydroxywachs.

Beispiel IV - Contactlinsen  
Block- oder Aufbauzusammensetzung

<u>Inhaltsstoff</u>	<u>Gewichtsprozent</u>
Grundpolymer	
(Polyethylenimin+)	35.0
Hydroxywachs (Castorwax)	19.8
Füllstoff (Omyacarb UF-T-CaCO <sub>3</sub> )	25.0
Hydroxywachs (Paracin 13)	20.0
Antioxidationsmittel (Irganox® 1076)	0.2

---

+PEOx (Dow Chemical U.S.A., Molekulargewicht 50000, siehe Formel III, Seite 17, n=500)

---

Die obigen Inhaltsstoffe wurden unter Rühren in einem Edelstahlbecher in der folgenden Reihenfolge zusammengeschmolzen:  
(1) Hydroxywachse (2) Antioxidationsmittel (3) PEOx (4) Füllstoff.

Der Contactlinsen-Klebstoff ist ein Ersatz für eine hydrophobe Zusammensetzung, die gegenwärtig in der Contactlinsenindustrie verwendet wird. Die gegenwärtigen Blockklebstoffe erfordern ein chlorierte Kohlenwasserstoffe enthaltendes Lösungsmittel zur Auflösung des Klebstoffes sowie einen Ultraschall-Reinigungsschritt für die komplette Entfernung. Das chlorierte Lösungsmittel stellt vermutlich eine gesundheitliche Gefährdung für die Arbeiter dar und kann die Oberflächen der Polymerlinsen schädigen. Der erfindungsgemäße Contactlinsen-Klebstoff ist vollständig wasserlöslich, ist nicht toxisch und führt zu erheblichen Zeit- und Kosteneinsparungen.

#### Beispiel V - Rollenverpackungsklebstoff

<u>Inhaltsstoff</u>	<u>Gewichtsprozent</u>
Grundpolymer (Polyethylenimin+)	44.0
Hydroxywachs (Paracin 220)	20.0
Hydroxywachs (Carbowax 300)	30.0
Klebrigmacher (Piccofyn T-125)	5.8
Antioxidationsmittel (Irganox® 1076)	0.2

-----  
PEOx Dow Chemical U.S.A., Molekulargewicht = 200000, siehe Formel III, Seite 17, n=2000)

Die obigen Inhaltsstoffe wurden in der Reihenfolge (1) Klebrigmacher und Antioxidationsmittel (2) Hydroxywachse (3) Grundpolymer bei 350°F (177°C) unter Rühren in einem Edelstahlbecher bis zur Gleichmäßigkeit zusammengeschmolzen.

Der resultierende Klebstoff wurde verwendet, um die Rollenverpackung auf Papierrollen aus einer Papierfabrik zu

befestigen. Nach seiner Aufbringung hatte der Klebstoff eine Verarbeitungszeit von 2 Minuten und bildete bei Temperaturen im Bereich von 140 bis -60°F (60°C bis -51°C) feste Bindungen. Der Klebstoff war bei 350°F (177°C) stabil. Der Klebstoff bildete über einen Zeitraum von 45 Tagen keine Haut und verschmorte nicht und behielt bei 350°F (177°C) eine brauchbare Viskosität bei.

Beispiel VI  
Schachtel-Verschlußklebstoff

<u>Inhaltsstoff</u>	<u>Gewichtsprozent</u>
Grundpolymer (Polyalkylenimin+)	39.8
Hydroxywachs (Paracin 220)	30.0
Weichmacher (Flexricin P-1)	20.0
Klebrigmacher (Piccofyn T-125)	10.0
Antioxidationsmittel (Irganox® 1076)	0.2

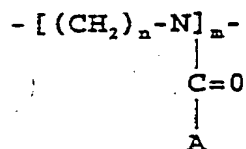
-----  
PEOx Dow Chemical U.S.A., Molekulargewicht =50000, siehe Formel III, Seite 17, n=500

Die obigen Inhaltsstoffe wurden in einem Edelstahlbecher bei 350°F (177°C) in der folgenden Reihenfolge zusammengeschmolzen: (1) Klebrigmacher und Antioxidationsmittel (2) Weichmacher (3) Grundpolymer und (4) Hydroxywachs.

Patentansprüche

1. Wasseraktivierbare, thermisch stabile Heißschmelzklebstoff-Zusammensetzung umfassend:

(a) ein Polyalkylenimin der Formel:

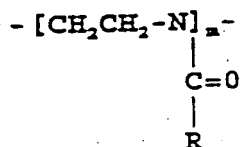


wobei  $n = 2$  oder  $3$  ist,  $m = 50-10.000$  ist und  $A = R_1-$   
 $(OR_2)_pOR$ ,  $-(CH_2)_qCO_2R$ ,  $-(CH_2)_qO_2CR$  oder  $R$  ist,  $q = 1-15$   
ist,  $p = 0-3$  ist,  $R = C_1-C_{15}$ -Alkyl, Aryl, Alkyl-Aryl ist  
und  $R_1$  und  $R_2$  Alkylen oder Arylen sind; und

(b) eine hydroxysubstituierte organische Verbindung mit  
einer Hydroxylzahl von mindestens 158, die mit dem  
Polyalkylenimin verträglich ist, um einen Heißschmelz-  
klebstoff zu bilden und in einer Menge von 5-60 Gew.-%  
der Zusammensetzung verwendet wird.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, zusätzlich enthaltend einen  
Weichmacher, ausgenommen Verbindungen, die hydroxyl-  
substituierte organische Verbindungen mit einer Hydroxylzahl  
von mindestens 158 sind, einen Klebrigmacher oder eine  
Mischung dieser, wobei der Weichmacher und/oder der Klebrig-  
macher mit dem Polyalkylenimin verträglich sind und in eine  
Menge von 0-30 Gew.-% der Zusammensetzung vorliegen.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die hydroxy-  
substituierte organische Verbindung ein hydroxysubstituiertes  
Wachs, ein Polyalkylenoxid oder eine Mischung dieser ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei das Wachs ein Hydroxy-  
amidwachs ist.

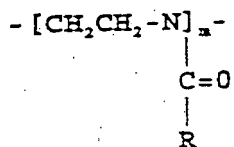
5. Zusammensetzung nach irgendeinem vorangehenden Anspruch, wobei das Polyalkylenimin ein Polyethylenimin der Formel



ist, wobei R = C<sub>1-12</sub>-Alkyl und m = 250-7500 ist.

6. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 2 bis 4, die zur Bildung von Bindungen fähig ist, die, wenn die Zusammensetzung mit Wasser in Kontakt gebracht wird, lösbar sind, wobei die Zusammensetzung umfaßt:

- (a) 20-45% eines Polyethylenimins der Formel:

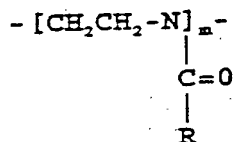


wobei m circa 100-10.000 ist und R eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylgruppe ist;

- (b) 25-40% einer besagten hydroxysubstituierten organischen Verbindung; und  
(c) 15-40% eines besagten Klebrigmachers.

7. Zusammensetzung gemäß irgendeinem der Ansprüche 2 bis 4, die wasseraktivierbar ist, aber während der Lagerung unter Umgebungsbedingungen widerstandsfähig gegen Blocken ist, wobei die Zusammensetzung umfaßt

- (a) 30-55% eines wasserlöslichen Polyethylenimins der Formel



wobei m = 100-10.000 ist und R eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylgruppe ist;

- (b) 2-15% eines verträglichen Klebrigmachers;  
(c) einen Gehalt an einer hydroxysubstituierten organischen Verbindung, der ausreichend ist, den Klebstoff vor der Zugabe von Feuchtigkeit im wesentlichen nicht druckempfindlich zu halten; und

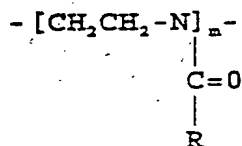


(d) 0-35% eines anorganischen Füllstoffs.

8. Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 3, 4 und 7, enthaltend eine besagte hydroxysubstituierte organische Verbindung mit einer Hydroxylzahl von mindestens 158, die ein Wachs ist und 10-40 Gew.-% der Klebstoffzusammensetzung ausmacht.

9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder Ansprüchen 1 und 4, die leicht dispergiert oder aufgelöst wird, wenn sie mit einem wäßrigen Wiederaufbereitungssystem in Kontakt gebracht wird, wobei die Zusammensetzung umfaßt:

(a) 30-55% eines wasserlöslichen Polyethylenimins der Formel



wobei  $m = 100-10.000$  ist und R eine  $\text{C}_1-\text{C}_8$ -Alkylgruppe ist;

(b) 15-45% eines verträglichen Weichmachers;

(c) 2-50% eines verträglichen Klebrigmachers;

(d) 5-35% hydroxysubstituiertes Wachs; und

(e) 0-30% Füllstoff.

10. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 6 bis 9, wobei der Füllstoff Calciumcarbonat umfaßt.

11. Zusammensetzung gemäß irgendeinem vorangehenden Anspruch, wobei das Polyalkylenimin ein Molekulargewicht von 50.000-500.000 hat.

12. Zusammensetzung nach irgendeinem vorangehenden Anspruch, enthaltend einen Klebrigmacher, der eine Colophoniumsäure, ein Phenolharz, ein Terpen-Phenolharz oder ein Polyketonharz ist.

13. Zusammensetzung gemäß irgendeinem vorangehenden Anspruch, enthaltend einen Weichmacher, der ein Acetat oder ein Benzoat eines  $\text{C}_2-\text{C}_6$ -Polyols mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen, ein Polyethylenoxidpolymer mit einem Molekulargewicht von nicht größer als 2.000 oder ein Ricinolsäureester oder -amid ist.

14. Ein klebender Artikel umfassend eine Materialschicht, die auf mindestens einer Seite einen Film aus der Zusammensetzung nach irgendeinem vorangehenden Anspruch aufweist.
15. Der klebende Artikel nach Anspruch 14, wobei das Material ein Celluloseerzeugnis ist.
16. Buch mit einem Einbandklebstoff, der eine Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12 ist.